

18 MAR 2004

PCT/JP 2004/001150

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 8 8 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 8 8 9 4]

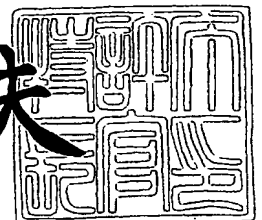
出 願 人 住 友 金 属 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 0 1 C

【書類名】 特許願
【整理番号】 50830S2322
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 9/06
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
 住友金属工業株式会社内
 【氏名】 前原 泰裕
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
 住友金属工業株式会社内
 【氏名】 米村 光治
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
 住友金属工業株式会社内
 【氏名】 前田 尚志
【特許出願人】
 【識別番号】 000002118
 【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100083585
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 穂上 照忠
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093469
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉岡 幹二
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 28828
 【出願日】 平成15年 2月 5日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009519
 【納付金額】 21, 000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9710230
 【包括委任状番号】 0301248

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【請求項 2】

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上、ならびにAg：0.1～5.0%を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【請求項 3】

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群：質量%で、それぞれ0.001～0.5%のP、B、SbおよびBi

第2群：質量%で、それぞれ0.01～5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGe

第3群：質量%で、それぞれ0.01～3.0%のZn、Ni、Te、SeおよびSr

【請求項 4】

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上、ならびにAg：0.1～5.0%を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群：質量%で、それぞれ0.001～0.5%のP、B、SbおよびBi

第2群：質量%で、それぞれ0.01～5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGe

第3群：質量%で、それぞれ0.01～3.0%のZn、Ni、Te、SeおよびSr

【請求項 5】

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上を含有し、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を合計で0.001～2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【請求項 6】

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上、ならびにAg：0.1～5.0%を含有し、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を合計で0.001～2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【請求項 7】

質量%で、Cr：0.1～4.0%、Ti：0.1～5.0%およびZr：0.1～5.0%の2種以上を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を合計で0.001～2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群：質量%で、それぞれ0.001～0.5%のP、B、SbおよびBi

第2群: 質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGe

第3群: 質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、Te、SeおよびSr

【請求項8】

質量%で、Cr: 0.1~4.0%、Ti: 0.1~5.0%およびZr: 0.1~5.0%の2種以上、ならびにAg: 0.1~5.0%を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を合計で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

第1群: 質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、B、SbおよびBi

第2群: 質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGe

第3群: 質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、Te、SeおよびSr

【請求項9】

結晶粒径が $0.01\sim 35\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1から8までのいずれかに記載のCu合金。

【請求項10】

請求項1から8までのいずれかに記載の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下のCu合金の製造方法。

【請求項11】

請求項1から8までのいずれかに記載の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却し、 450°C 以下の温度域で加工することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数を合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下のCu合金の製造方法。

【請求項12】

請求項1から8までのいずれかに記載の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却し、 450°C 以下の温度域で加工した後、 $280\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域で10分~72時間保持する熱処理に供することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数を合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下のCu合金の製造方法。

【請求項13】

450°C 以下の温度域での加工および $280\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域で10分~72時間保持する熱処理を複数回行うことを特徴とする請求項12に記載のCu合金の製造方法。

【請求項14】

最後の熱処理の後に、 450°C 以下の温度域での加工を行うことを特徴とする請求項12または13に記載のCu合金の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】Cu合金およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、リードフレーム、端子、コネクタ、リレー用接点、ばね、溶接用電極等の電気電子部品に用いられるCu合金およびその製造方法に係り、特に、Pb、Cd、Be等の環境に悪影響を及ぼす元素を用いず、導電率との関係において従来のものより高い引張強度を有し、且つ高温強度にも優れるCu合金およびその製造方法に関する。

電気電子部品としては、エレクトロニクス分野ではパソコン用コネクタ、半導体ソケット、光ピックアップ、同軸コネクタ、ICチェッカーピンなど、コミュニケーション分野では携帯電話部品（コネクタ、バッテリー端子、アンテナ部品）、海底中継器筐体、交換機用コネクタなど、自動車分野ではリレー、各種スイッチ、マイクロモータ、ダイヤフラム、各種端子類などの種々の電装部品、航空・宇宙分野では航空機用ランディングギアなど、医療・分析機器分野では医療用コネクタ、産業用コネクタなど、家電分野ではエアコン等家電用リレー、ゲーム機用光ピックアップ、カードメディアコネクタなどがある。

【背景技術】

【0002】

従来、上記の電気電子部品に用いられるCu合金としては、Beの時効析出による強化を狙ったCu-Be合金が知られている。この合金は、引張強度と導電率の双方が優れるので、ばね用材料などとして広く使用されている。しかしながら、Cu-Be合金の製造工程およびこの合金を各種部品へ加工する工程においてBe酸化物が生成する。

【0003】

BeはPb、Cdに次いで環境に有害な物質である。このため、Cu合金の製造、加工においては、Be酸化物の処理工程を設ける必要があり、製造コストが上昇し、電気電子部品のリサイクル過程で問題となる。このように、Cu-Be合金は、環境問題に照らして問題のある材料である。このため、Pb、Cd、Be等の環境に有害な元素を用いず、引張強度と導電率の双方が優れる材料の出現が待望されている。

【0004】

元来、引張強度〔TS(MPa)〕および導電率〔純銅多結晶材の導電率に対する相対値、IACS(%)〕とを同時に高めることは困難である。このため、ユーザーの要求はいずれかの特性を重視するものが多い。このことは、例えば、実際に製造されている伸銅品の各種特性が記載された非特許文献1にも示されるところである。

【0005】

図1は、非特許文献1に記載されたBe等の有害元素を含まないCu合金の引張強度と導電率との関係を整理したものである。図1に示すように、従来のBe等の有害元素を含まないCu合金は、例えば、導電率が60%以上の領域では、その引張強度が250~650MPa程度と低く、引張強度が700MPa以上の領域では、その導電率が20%未満と低い。このように、従来のCu合金は、引張強度(MPa)および導電率(%)のいずれか一方のみの性能が高いものがほとんどである。しかも、引張強度が1GPa以上という高強度のものは皆無である。

【0006】

例えば、特許文献1には、コルソン系と呼ばれるNi₂Siを析出させたCu合金が提案されている。このコルソン系合金は、その引張強度が750~820MPaで導電率が40%程度であり、Be等の環境に有害な元素を含まない合金の中では、比較的、引張強度と導電率とのバランスがよいものである。

【0007】

しかしながら、この合金は、その高強度化および高導電率化のいずれにも限界があり、以下に示すように製品バリエーションの点で問題が残る。この合金は、Ni₂Siの析出による時効硬化性を持つものである。そして、NiおよびSiの含有量を低減して導電率を高めると、引張強度が著しく低下する。一方、Ni₂Siの析出量を増すためにNiおよびSiを増量しても、引張強度の上昇に限界があり、しかも導電率が著しく低下する。このため、コルソ

ン系合金は、引張強度が高い領域および導電率が高い領域での引張強度と導電率のバランスが悪くなり、ひいては製品バリエーションが狭くなる。これは、下記の理由による。

【0008】

合金の電気抵抗（または、その逆数である導電率）は、電子散乱によって決定されるものであり、合金中に固溶した元素の種類によって大きく変動する。合金中に固溶したNiは、電気抵抗値を著しく上昇させる（導電率を著しく低下させる）ので、上記のコルソン系合金では、Niを増量すると導電率が低下する。一方、Cu合金の引張強度は、時効硬化作用により得られるものである。引張強度は、析出物の量が多いほど、また、析出物が微細に分散するほど、向上する。コルソン系合金の場合、析出粒子はNi₂Siのみであるため、析出量の面でも、分散状況の面でも、高強度化に限界がある。

【0009】

特許文献2にはCr、Zr等の元素を含み、表面硬さおよび表面粗さを規定したワイヤーボンディング性の良好なCu合金が開示されている。その実施例に記載されるように、このCu合金は、熱間圧延および溶体化処理を前提として製造されるものである。

【0010】

しかし、熱間圧延を行うには、熱間割れ防止やスケール除去のために表面手入れの必要があり、歩留が低下する。また、大気中で加熱されることが多いので、Si、Mg、Al等の活性な添加元素が酸化しやすい。このため、生成した粗大な内部酸化物が最終製品の特性劣化を招くなど、問題が多い。さらに、熱間圧延や溶体化処理には、膨大なエネルギーを必要とする。このように、引用文献2に記載のCu合金では、熱間加工および溶体化処理を前提とするので、製造コストの低減および省エネルギー化等の観点からの問題があるとともに、粗大な酸化物の生成等に起因する製品特性（引張強度および導電率のほか、曲げ加工性や疲労特性など）が劣化するという問題を招来する。

【0011】

図2、3および4は、それぞれTi-Cr二元系状態図、Cr-Zr二元系状態図およびZr-Ti二元系状態図である。これらの図からも明らかなように、Ti、CrまたはZrを含むCu合金では、凝固後の高温域でTi-Cr、Cr-ZrまたはZr-Ti化合物が生成しやすく、これらの化合物は析出強化に有効なCu₄Ti、Cu₉Zr₂、ZrCr₂、金属Crまたは金属Zrの微細析出を妨げる。換言すれば、熱間圧延等の熱間プロセスを経て製造されたCu合金の場合、析出強化が不十分でかつ、延性や靱性に乏しい材料しか得られない。このことから、特許文献2に記載されるCu合金には製品特性上の問題を有するのである。

【0012】

【特許文献1】特許第2572042号公報

【0013】

【特許文献2】特許第2714561号公報

【非特許文献1】伸銅品データブック、平成9年8月1日、日本伸銅協会発行、328～355頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の第1の目的は、Be等の環境に有害な元素を含まないCu合金であって、導電率との関係において高い引張強度を有するとともに、製品バリエーションが豊富であり、更に、高温強度にも優れるCu合金を提供することである。本発明の第2の目的は、上記のCu合金の製造方法を提供することである。

【0015】

なお、「導電率との関係において高い引張強度を有する」とは、下記の(a)式を満足するような状態を意味する。以下、この状態を「引張強度と導電率のバランスがよい状態」と呼ぶこととする。

【0016】

$$TS \geq 648.06 + 985.48 \times \exp(-0.0513 \times \text{IACS}) \quad \dots (a)$$

但し、(a)式中のTSは引張強度 (MPa) を意味し、IACSは導電率(%)を意味する。

【0017】

「製品バリエーションが豊富である」とは、製造条件を微調整することにより、上記の(a)式を満たす範囲で、例えば、同じ成分系のCu合金から、導電率が20%以下の領域では引張強度が1GPa以上のCu合金、導電率が60%以上の領域では引張強度が700MPa以上であるCu合金を提供できることを意味する。

【0018】

Cu合金には、上記のような引張強度および導電率の特性のほか、ある程度の高温強度も要求される。これは、例えば、自動車やコンピュータに用いられるコネクター材料は、200℃以上の環境に曝されることがあるからである。純Cuは、200℃以上に加熱されると室温強度が大幅に低下し、もはや所望のばね特性を維持できないが、上記のCu-Be系合金やコルソン系合金では、400℃まで加熱された後でも室温強度はほとんど低下しない。

【0019】

従って、高温強度としては、Cu-Be系合金等と同等のレベルであることを目標とする。具体的には、加熱試験前後での硬度の低下率が50%となる加熱温度を耐熱温度と定義し、耐熱温度が400℃以上であることを高温強度が優れることとする。より好ましい耐熱温度は600℃以上である。

【0020】

曲げ加工性についてもCu-Be系合金等と同等のレベル以上であることを目標とする。具体的には、試験片に様々な曲率半径で90° 曲げ試験を実施し、割れが発生しない最小の曲率半径Rを測定し、これと板厚tとの比B ($=R/t$) により曲げ加工性を評価できる。曲げ加工性の良好な範囲は、引張強度TSが800MPa以下の板材では $B \leq 2.0$ を満たすもの、引張強度TSが800MPaを超える板材では下記の(b)式を満たすものとする。

【0021】

$$B \leq 41.2686 - 39.4583 \times \exp[-\{(TS - 615.675) / 2358.08\}^2] \quad \dots (b)$$

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、下記の(1)に示すCu合金および下記の(2)に示すCu合金の製造方法を要旨とする。

【0023】

(1)質量%で、Cr:0.1~4.0%、Ti:0.1~5.0%およびZr:0.1~5.0%の2種以上を含む、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10 \mu m$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で100個/ mm^2 以下であることを特徴とするCu合金。

【0024】

このCu合金は、Cuの一部に代えて、Ag:0.1~5.0%を含有するもの、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含むもの、Mg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を合計で0.001~2.0%含むもののいずれであってもよい。特に、結晶粒径が $0.01 \sim 35 \mu m$ であることが望ましい。

【0025】

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、B、SbおよびBi

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、Te、SeおよびSr

(2)上記の(1)に記載の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域において0.5℃/s以上の冷却速度で冷却することを特徴とする、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10 \mu m$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で100個/ mm^2 以下のCu合金の製造方法。

【0026】

上記の冷却の後に、450℃以下の温度域での加工、または更に、280~550℃の温度域で1

0分～72時間保持する熱処理を施すことが望ましい。450℃以下の温度域での加工および280～550℃の温度域で10分～72時間保持する熱処理は、複数回実施してもよい。また、最後の熱処理の後に、450℃以下の温度域での加工を実施してもよい。

【0027】

本発明において析出物とは、例えば Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zr、金属Ag等であり、介在物とは、例えばCr-Ti化合物、Ti-Zr化合物またはZr-Cr化合物等である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において、各元素の含有量についての「%」は「質量%」を意味する。

【0029】

1. 本発明のCu合金について

(A) 化学組成について

本発明のCu合金の1つは、Cr:0.1～4.0%、Ti:0.1～5.0%およびZr:0.1～5.0%の2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなる化学組成を有する。

【0030】

Cr:0.1～4.0%

Crの含有量が0.1%を下回ると、強度が不十分となるとともに、TiまたはZrを0.1%以上含有させても強度と導電率のバランスがよい合金が得られない。一方、Cr含有量が4.0%を超えると、金属Crが粗大に析出して曲げ特性、疲労特性等に悪影響を及ぼす。従って、Cr含有量を0.1～4.0%と規定した。

【0031】

Ti:0.1～5.0%

Tiの含有量が0.1%未満の場合、十分な強度が得られない。しかし、その含有量が5.0%を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化する。さらに、鑄造時にTiの偏析を招いて均質な鑄片が得られにくくなって、その後の加工時に割れや欠けが発生しやすくなる。従って、Tiの含有量を0.1～5.0%とした。

Zr:0.1～5.0%

Zrは、0.1%未満では十分な強度が得られない。しかし、その含有量が5.0%を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化する。しかも、鑄造時にZrの偏析を招いて均質な鑄片が得られにくくなるので、その後の加工時にも割れや欠けが発生しやすくなる。従って、Zrの含有量を0.1～5.0%とした。

【0032】

本発明のCu合金のもう一つは、上記の化学成分を有し、Cuの一部に代えて、Agを0.1～5.0%含有するCu合金である。

Ag:0.1～5.0%

AgはCuマトリックスに固溶した状態でも導電性を劣化させにくい元素である。また、金属Agは、微細析出によって強度を上昇させる。Cr、TiおよびZrの2種以上と同時に添加すると、析出硬化に寄与する Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agといった析出物をより微細に析出させる効果がある。この効果は0.1%以上で顕著となるが、5.0%を超えると飽和して、合金のコスト上昇を招く。従って、Agの含有量は0.1～0.5%とするのが望ましい。

【0033】

本発明のCu合金は、耐食性および耐熱性を向上させる目的で、Cuの一部に代えて、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群から選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含有するのが望ましい。

【0034】

第1群: 質量%で、それぞれ0.001～0.5%のP、B、SbおよびBi

第2群: 質量%で、それぞれ0.01～5.0%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGe

第3群: 質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、Te、SeおよびSr

これらの元素は、いずれも強度と導電率のバランスを維持しつつ、耐食性および耐熱性を向上させる効果を有する元素である。この効果は、それぞれ0.001%以上のP、B、SbおよびBi、ならびに、それぞれ0.01%以上のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、In、Ge、Zn、Ni、Te、SeおよびSrがそれぞれ含有されているときに発揮される。しかし、これらの含有量が過剰な場合には、導電率が低下する。従って、これらの元素を含有させる場合には、P、B、SbおよびBiは0.001~0.5%、Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Hf、Ta、Mo、V、W、InおよびGeは0.01~5.0%、Zn、Ni、Te、SeおよびSrは0.01~3.0%とするのが望ましい。

【0035】

さらに、これらの元素の含有量が上記の範囲内であっても、5.0%を超えると、導電性が劣化する。従って、上記の元素の一種以上を含有させる場合には、その総量を5.0%以下に範囲内に制限する必要がある。望ましい範囲は、0.01~2.0%である。

【0036】

本発明のCu合金は、Cuの一部に代えて、Mg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を合計で0.001~2.0%含むのが望ましい。

【0037】

これらの元素は、いずれも、Cuマトリックス中の酸素原子と結びついて微細な酸化物を生成して高温強度を上げる元素である。その効果は、これらの元素の合計含有量が0.001%以上のときに顕著となる。しかし、その含有量が2.0%を超えると、上記の効果が飽和し、しかも導電率を低下させ、曲げ加工性を劣化させる等の問題がある。従って、Mg、Li、Caおよび希土類元素の1種以上を含有させる場合の合計含有量は0.001~2.0%が望ましい。希土類元素は、それぞれの元素の単体を添加してもよく、また、ミッシュメタルを添加してもよい。

【0038】

(B)析出物および介在物の個数について

本発明のCu合金においては、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが必要である。

【0039】

本発明のCu合金では、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの微細に析出させることによって、導電率を低下させることなく強度を向上させることができる。これらは、析出硬化により強度を高めるが、固溶したCr、TiおよびZrが析出によって減少してCuマトリックスの導電性が純Cuのそれに近づくからである。

しかし、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zr、金属Ag、Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物またはZr-Cr化合物の粒径が $10\mu\text{m}$ 以上と粗大に析出すると、延性が低下して例えばコネクタへの加工時の曲げ加工や打ち抜き時に割れや欠けが発生し易くなる。また、使用時に疲労特性や耐衝撃特性に悪影響を及ぼすことがある。特に、凝固後の冷却時に粗大なTi-Cr化合物が生成すると、その後の加工工程で割れや欠けが生じやすくなり、また、時効処理工程で硬さが増加しすぎるので、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの微細析出を阻害し、Cu合金の高強度化ができなくなる。このような問題は、 $10\mu\text{m}$ 以上の析出物および介在物が合金中に単位面積当たり $100\text{個}/\text{mm}^2$ を超えて存在する場合に顕著となる。

【0040】

このため、本発明では、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを必須要件として規定した。望ましい個数は、 $50\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であり、更に望ましいのは、 $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下である。なお、これらの粒径および個数は、実施例に示す方法により求められる。

【0041】

(C)結晶粒径について

Cu合金の結晶粒径を細かくすると、高強度化に有利であるとともに、延性も向上して曲

げ加工性などが向上する。しかし、結晶粒径が $0.01\mu\text{m}$ を下回ると高温強度が低下しやすくなり、 $35\mu\text{m}$ を超えると延性が低下する。従って、結晶粒径は $0.01\sim 35\mu\text{m}$ であるのが望ましい。

【0042】

2. 本発明のCu合金の製造方法について

本発明のCu合金においては、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの微細析出を妨げるCr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物が鑄片の凝固直後の時点で生成しやすい。このような介在物は、仮に、鑄造後に溶体化処理を施し、この溶体化温度を上げて固溶化させるのは困難である。高温での溶体化処理は、介在物の凝集、粗大化を招くのみである。

【0043】

そこで、本発明のCu合金の製造方法においては、上記の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において、 $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数を合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下とすることとした。

この冷却後には、 450°C 以下の温度域で加工、または、この加工の後に $280\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域で10分～72時間保持する熱処理に供することが望ましい。 450°C 以下の温度域での加工および $280\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域で10分～72時間保持する熱処理を複数回行うことが更に望ましい。最後の熱処理の後に、上記の加工を施してもよい。

【0044】

(A) 少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域における冷却速度： $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上

Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agは 280°C 以上の温度域で生成する。特に、鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域における冷却速度が遅いと、Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物が粗大に生成し、その粒径が $10\mu\text{m}$ 以上、更には数百 μm に達することがある。また、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agも $10\mu\text{m}$ 以上に粗大化する。このような粗大な析出物および介在物が生成した状態では、その後の加工時に割れや折れが発生する恐れがあるだけでなく、時効工程での Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの析出硬化作用が損なわれ、合金を高強度化できなくなる。従って、少なくともこの温度域においては $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で鑄片を冷却する必要がある。冷却速度は大きい程よく、好ましい冷却速度は、 $2^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上であり、さらに好ましいのは $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上である。

【0045】

(B) 冷却後の加工温度： 450°C 以下の温度域

本発明のCu合金の製造方法においては、鑄造して得た鑄片は、所定の条件で冷却された後、熱間圧延や溶体化処理等の熱間プロセスを経ることなく、加工と時効熱処理の組み合わせのみによって最終製品に至る。

【0046】

圧延、線引き等の加工は、 450°C 以下であればよい。例えば、連続鑄造を採用する場合には、凝固後の冷却過程でこれらの加工を行ってもよい。 450°C を超える温度域で加工を行うと、加工時に Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agが粗大に析出し、最終製品の延性、耐衝撃性、疲労特性を低下させる。また、加工時に上記の析出物が粗大に析出すると、時効処理で Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agを微細に析出させることができなくなり、Cu合金の高強度化が不十分となる。

【0047】

加工温度は、低いほど加工時の転位密度が上昇するので、引き続いて行う時効処理で Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金属Cr、金属Zrまたは金属Ag等をより微細に析出させることができる。このため、より高い強度をCu合金に与えることができる。従って、好ましい加工温

度は、250℃以下であり、より好ましいのは50℃以下である。25℃以下でもよい。

【0048】

なお、上記の温度域での加工は、その加工率（断面減少率）を20%以上として行うことが望ましい。より好ましいのは50%以上である。このような加工率での加工を行えば、それによって導入された転位が時効処理時に析出核となるので、析出物の微細化をもたらす、また、析出に要する時間を短縮させ、導電性に有害な固溶元素の低減を早期に実現できる。

【0049】

(C)時効処理条件：280～550℃の温度域で10分～72時間保持する

時効処理は、Cu₄Ti、Cu₉Zr₂、ZrCr₂、金属Cr、金属Zrまたは金属Agを析出させてCu合金を高強度化し、あわせて導電性に害を及ぼす固溶元素（Cr、Ti等）を低減して導電率を向上させるのに有効である。しかし、その処理温度が280℃未満の場合、析出元素の拡散に長時間を要し、生産性を低下させる。一方、処理温度が550℃を超えると、析出物が粗大になりすぎて、析出硬化作用による高強度化ができないばかりか、延性、耐衝撃性および疲労特性が低下する。このため、時効処理を280～550℃の温度域で行うことが望ましい。望ましい時効処理温度は300～450℃であり、更に望ましいのは、350～400℃である。

【0050】

時効処理時間が10分未満の場合、時効処理温度を高く設定しても所望の析出量を確保できず、72時間を超えると処理費用がかさむ。従って、280～550℃の温度域で時効処理を10分～72時間の範囲で行うのが望ましい。典型的な時効処理時間は、1～5時間である。

【0051】

なお、時効処理は、表面の酸化によるスケールの発生を防ぐために、還元性雰囲気中、不活性ガス雰囲気中または20Pa以下の真空中で行うのがよい。このような雰囲気下での処理によって優れたメッキ性も確保される。

【0052】

上記の加工と時効処理は、必要に応じて、繰り返して行ってもよい。繰り返し行えば、1回の処理（加工および時効処理）で行うよりも、短い時間で所望の析出量を得ることができ、Cu₄Ti、Cu₉Zr₂、ZrCr₂、金属Cr、金属Zrまたは金属Agをより微細に析出させることができる。このとき、例えば、処理を2回繰り返して行う場合には、1回目の時効処理温度よりも2回目の時効処理温度を若干低くする（20～70℃低くする）のがよい。このような熱処理を行うのは、2回目の時効処理温度の方が高い場合、1回目の時効処理の際に生成した析出物が粗大化するからである。3回目以降の時効処理においても、上記と同様に、その前に行った時効処理温度より低くするのが望ましい。

【0053】

(D) その他

本発明のCu合金の製造方法において、上記の製造条件以外の条件、例えば溶解、鑄造等の条件については特に限定はないが、例えば、下記のように行えばよい。

【0054】

溶解は、非酸化性または還元性の雰囲気下で行うのがよい。これは、溶銅中の固溶酸素が多くなると後工程で、水蒸気が生成してブリストアが発生する、いわゆる水素病などが起こるからである。また、酸化しやすい固溶元素、例えば、Ti、Cr等の粗大酸化物が生成し、これが最終製品まで残存すると、延性や疲労特性を著しく低下させる。

【0055】

鑄片を得る方法は、生産性や凝固速度の点で連続鑄造が好ましいが、上述の条件を満たす方法であれば、他の方法、例えばロールキャスティング、ベルトキャスティング、インゴット法でも構わない。また、好ましい鑄込温度は、1250℃以上である。さらに好ましいのは1350℃以上である。この温度であれば、CrおよびTiを十分溶解させることができ、またCr-Ti化合物を生成させないからである。

【0056】

連続鑄造により鑄片を得る場合には、銅合金で通常行われる黒鉛モールドを用いる方法

が潤滑性がよいので推奨されるが、モールド材質としては主要な合金元素であるTiやCrと反応しにくい耐火物、例えばジルコニアを用いる方がより好ましい。

【実施例1】

【0057】

表1～4に示す化学組成を有するCu合金を高周波溶解炉にて真空溶製し、ジルコニア製の鑄型に深さ15mmまで鑄込み、鑄片を得た。希土類元素は、各元素の単体またはミッシュメタルを添加した。

【0058】

【表 1】

表 1

合金	化学組成(質量%、残部: Cuおよび不純物)			
No.	Cr	Ti	Zr	Ag
1	0.05*	0.05*	—*	—*
2	0.04	6.01*	0.01	—
3	5.00*	0.05	0.04	—
4	4.02*	—	6.01*	—
5	0.11	0.10	5.00	—
6	0.12	1.01	—	5.00
7	0.18	2.98	—	—
8	0.10	4.98	—	—
9	1.00	0.12	—	—
10	1.02	0.99	0.50	0.25
11	1.02	2.99	0.10	—
12	0.98	5.00	—	—
13	2.01	0.11	—	—
14	1.99	1.01	—	—
15	2.01	2.99	—	—
16	1.97	4.99	—	—
17	2.99	0.12	—	0.10
18	3.00	1.00	—	—
19	2.98	3.01	—	—
20	2.99	4.98	—	—
21	—	0.10	0.11	3.40
22	—	0.99	0.12	—
23	—	2.99	0.18	—
24	—	4.99	0.10	—
25	—	0.11	1.01	—
26	0.50	1.02	0.99	—
27	—	2.99	1.01	—
28	—	5.00	0.99	0.25
29	—	0.12	2.00	—
30	—	0.98	1.97	—
31	—	3.01	2.01	—
32	—	4.99	1.99	—
33	—	0.10	3.01	—
34	—	1.01	3.01	—
35	—	3.00	2.99	—
36	0.10	4.99	2.98	—
37	0.11	5.00	0.10	2.10
38	0.12	—	0.99	—
39	0.18	—	2.99	—
40	0.10	—	4.99	—
41	1.01	2.00	0.11	—
42	0.99	—	1.02	—
43	1.01	—	2.99	0.25
44	0.99	—	5.00	—
45	2.00	—	0.12	—
46	1.97	—	0.98	—
47	2.01	—	3.01	—
48	1.99	—	4.99	0.10
49	3.01	—	0.10	1.00
50	3.01	—	1.01	—
51	2.99	—	3.00	—
52	2.98	—	4.99	—

*は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

【0059】

【表 2】

表 2

化学組成(質量%, 残部: Cuおよび不純物)										
合金 No.	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計
53	0.99	2.01	—	—	P:0.001	Si:2.10, W:1.20	Ni:1.20	0.001	Li:0.001	0.001
54	0.97	2.00	—	0.22	—	Sn:5.00	—	4.5	—	—
55	0.98	1.99	—	—	—	Al:0.31, Mo:2.50, Ge:0.43	—	5.0	—	—
56	0.99	1.98	—	—	Sb:0.500	Fe:5.00	—	3.7	—	—
57	0.99	1.99	0.10	—	—	Sn:1.49, Fe:0.49, Ta:0.01	Ni:0.01, Se:3.00	5.0	—	—
58	1.01	2.02	0.49	—	—	Sn:0.31, Hf:0.01	Zn:0.01	0.3	—	—
59	1.02	2.01	0.72	—	Bi:0.001	Hf:5.00	—	5.0	—	—
60	0.99	1.98	—	—	—	Sn:0.99, Fe:0.01, Si:0.01	—	1.0	—	—
61	1.03	1.93	—	—	P:0.010	Al:5.00	—	5.0	—	—
62	1.01	1.95	—	—	—	Sn:0.42, Mn:0.01, Co:0.01, Al:0.20	Sr:0.01	0.7	—	—
63	1.01	2.00	—	—	—	Sn:0.21, Si:0.49, W:2.80	—	3.5	—	—
64	1.02	1.98	—	—	—	—	Zn:0.21	0.2	—	—
65	0.98	2.01	—	0.10	B:0.010	Co:5.00	—	5.0	Ca:0.1, Y:1.2, La:0.7	2.0
66	0.99	2.02	0.29	—	—	—	—	0.8	—	—
67	0.99	1.99	0.52	—	—	Mn:0.01, Al:0.01, V:2.50	Ni:0.79	2.6	—	—
68	1.01	1.98	—	—	P:0.100	In:5.00	—	5.0	—	—
69	0.98	2.01	—	—	—	—	—	2.0	—	—
70	0.98	2.02	—	5.00	—	Si:2.00	—	2.0	Mg:0.01	0.01
71	1.03	2.01	—	—	—	Mn:2.00, Nb:0.01, Mo:0.01	—	2.0	—	—
72	1.02	2.02	—	—	—	Fe:0.01, Co:1.00, Hf:0.20	Ni:0.12	1.3	—	—
73	1.03	1.99	—	—	—	Sn:0.01, Co:0.49, Ta:0.30	—	0.8	—	—
74	0.99	2.01	3.00	—	B:0.500	Fe:0.10	Te:3.00	3.6	—	—
75	1.00	1.99	—	—	Sb:0.001	—	Zn:3.00	3.0	—	—
76	0.98	2.00	—	—	—	—	Ni:3.00	3.0	—	—
77	1.02	2.01	1.01	—	—	Si:5.00	—	5.0	—	—
78	—	1.99	1.00	—	—	Nb:5.00	—	5.0	—	—
79	—	2.00	0.99	—	Bi:0.500	Sn:0.41	—	0.9	—	—
80	—	1.99	0.99	—	—	—	Zn:0.25	0.3	—	—

第4群元素は、Mg、Li、Caおよび希土類元素を意味する。
Mmは、ミジンコメタルを意味する。

【0060】

【表3】

表 3

表 3 化学組成(質量%, 殘部: Cuおよび不純物)										
合金 No.	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計
81	—	1.99	0.99	—	P<0.001	Al:0.31		0.3		—
82	0.10	2.01	0.99	—	—	Fe:2.00, Al:0.25	Zn:0.50	2.8	Sc:0.1, Ce:0.2, Ca:0.1	0.4
83	0.49	2.01	1.00	—	—	V:0.01	Ni:0.01, Te:0.01	0.03	—	—
84	0.73	2.01	1.00	—	—	Sn:0.31, Fe:0.31, Si:0.39, HF:2.00	Zn:0.01	3.0	—	—
85	—	1.98	0.98	—	—	Sn:0.80, In:2.40		2.7	—	—
86	—	1.99	0.98	—	—	Sn:1.00, Si:0.01		1.0	—	—
87	—	2.00	0.97	—	—	Al:2.00, W:0.01		2.0	—	—
88	—	2.00	0.99	—	—	Co:0.01, Ge:3.10		3.1	—	—
89	—	2.00	0.99	—	—	Sr:0.20, Co:0.40, Si:0.47	Te:1.46	1.1	—	—
90	—	1.98	1.00	—	B:0.103			1.6	—	—
91	0.29	1.99	1.01	—	—	Co:2.00		2.0	—	—
92	0.45	1.99	1.01	—	—	Si:0.40	Se:1.52	1.9	—	—
93	—	1.99	1.01	—	Sb:0.010	Mn:0.01, Si:0.05, In:0.01		0.1	—	—
94	—	2.01	0.99	—	—	Mn:0.53, Si:2.00		2.5	—	—
95	—	2.01	0.98	—	—	Mn:5.00		5.0	—	—
96	—	2.01	1.00	—	B:0.001	W:2.30		2.3	—	—
97	—	1.98	1.00	—	—	Sn:0.01		0.01	—	—
98	3.00	1.98	1.00	—	—	Ge:3.01		3.0	—	—
99	—	1.98	1.00	—	—	Ta:5.00		5.0	—	—
100	—	2.00	0.99	0.25	—	Si:2.00, V:1.00	Zn:0.50	3.5	—	—
101	1.02	2.00	1.01	—	—	Fe:0.10, Al:1.00, Si:1.00	Se:0.01	2.1	—	—
102	1.00	—	1.99	—	—	Mo:5.00		5.0	—	—
103	0.98	—	2.01	—	Sb:0.100	HF:0.01	Zn:3.00	8.1	—	—
104	0.99	—	1.99	—	—	Al:3.52, Si:0.04		3.6	—	—
105	0.99	1.00	2.01	—	—	Fe:3.20	Ni:1.00	4.2	—	—

第4群元素は、Mg、Li、Caおよび希土類元素を意味する。
Mnは、ミッシュメタルを意味する。

【0061】

【表4】

表 4

表 4

化学組成(質量%、殘部: Cuおよび不純物)

合金	第1群元素					第2群元素	第3群元素	第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計
No.	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計
106	1.00	0.51	2.00	0.25		Sn:1.50	Ni:1.00	2.5		-
107	1.01	0.75	2.01	-		W:5.00		5.0		-
108	0.98	-	1.99	-		V:5.00		5.0	Mn:0.2	0.2
109	1.02	-	1.95	-		Si:0.01, Nb:2.01		2.0	Nd:0.5, Gd:0.2	0.7
110	0.99	-	1.94	-		In:1.01	Zn:0.99	2.0		-
111	0.98	-	2.01	-		Sn:0.41, Mn:0.01, Al:0.19		0.6		-
112	1.01	-	2.01	-		Sn:0.19, Si:0.48	Zn:0.01	0.7		-
113	1.02	-	1.98	-	B:0.020	Ta:2.20		2.2		-
114	1.01	0.31	2.01	-		Co:5.00		5.0		-
115	1.00	0.49	1.98	-		Si:0.39		0.4		-
116	1.01	-	1.99	-	P:0.500	Si:1.00, Ta:0.99	Se:1.00	0.5	Nd:0.1, Mg:0.1	0.2
117	0.99	-	2.01	0.25	B:0.100	Mn:0.52, Si:2.00		3.1		-
118	0.97	-	2.01	-		Si:1.00, Nb:0.50, Hf:0.50, V:0.50, W:0.50		2.5		-
119	1.02	-	1.99	-		Fe:0.19, Al:0.08	Sr:3.00	3.0		-
120	1.01	-	2.00	-	Sb:0.005	Sn:0.01, Al:0.19, V:2.30		3.3		-
121	1.02	-	1.98	-		Ge:5.00		2.5	Mn:0.1, Ca:0.2	0.3
122	0.98	3.00	2.00	-				5.0		-
123	1.01	-	1.98	-	P:0.100, B:0.100		Zn:3.00	3.2		-
124	0.97	-	2.01	3.00		Nb:0.01	Ni:3.00	3.0		-
125	1.02	1.01	2.00	-		Fe:0.10, Si:0.10, Hf:1.03		1.2		-
126	4.10*	-	5.20*		B:0.050	Si:2.40	Te:1.00	3.5	Ca:1.0, Li:1.0, Mg:1.0	3.0*
127	0.04	-	0.04		Sb:0.100	Si:1.30, Mo:0.50	Zn:1.20, Se:3.10*	6.2*		-
128	0.05	2.45	5.88*			Fe:2.30, Hf:0.99, In:2.10	Ni:1.00	6.4*		-
129	4.52*	0.05	-		Bi:0.020	Si:2.01, V:0.01		2.0	Sc:1.6, La:1.8	3.4*
130	4.99*	0.05	-	6.00*		Sn:1.20, Co:0.20, Nb:1.10, Ge:0.10	Sr:0.01	2.6	Y:3.4	3.4*
131	4.20*	2.01	5.48*		P:0.050	Al:0.01, In:1.40	Se:2.40	3.9	Ca:1.2, Ce:2.8	3.0*
132	-	5.51	5.01*		P:0.100	Sn:0.50, Ta:2.40, V:1.23	Te:0.42, Sr:0.98	5.63*		-
133	-	0.05	0.04		B:0.050	Fe:1.20, W:0.01		1.3	Nd:1.0, Mg:3.2	4.2*
134	4.45*	5.00	0.05		Sb:3.200*, Bi:0.100	Hf:0.20, Ge:0.20		3.7	Li:2.0, Sc:2.0	4.0*

*は、本発明で規定される範囲をいれることを意味する。
 第4群元素は、Mg、Li、Caおよび希土類元素を意味する。
 Mnは、ミジンコメタルを意味する。

【0062】

得られた鋳片を、鑄造直後の温度（鑄型から取り出した直後の温度）である900℃から450℃までの温度域において噴霧冷却により所定の冷却速度で冷却した後、切断と切削により厚さ10mm×幅80mm×長さ150mmの圧延素材を作製した。比較のために一部の圧延素材については、950℃で溶体化熱処理を行った。これらの圧延素材に室温にて圧下率80%の圧延（1回目圧延）を施して厚さ2mmの板材とし、所定の条件で時効処理（1回目時効）を施して供試材を作製した。一部の供試材については、更に、室温にて圧下率95%の圧延（2回目圧延）を行って厚さ1mmとし、所定の条件で時効処理（2回目時効）した。これらの製造条件を表6～10に示す。なお、表5～9において上記の溶体化処理を行った例は、比較例6、8、10、12、14、16および18である。

【0063】

このように作製した供試材について、下記の手法により、粒径が10 μ m以上の析出物および介在物の単位面積当たりの個数、引張強度、導電率、耐熱温度ならびに曲げ加工性を評価した。これらの結果を表5～9に併記する。

【0064】

<析出物および介在物の個数>

各供試材の圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、アンモニアおよび過酸化水素水を体積比9：1で混合した腐食液でエッチングした後、走査型電子顕微鏡により100倍の倍率で1mm×1mmの視野を観察した。その後、析出物および介在物の長径（途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ）を測定した。これを粒径と定義する。更に、粒径が10 μ m以上の析出物および介在物のうち、1mm×1mm視野の枠線を交差するものを1/2個、枠線内にあるものを1個として合計個数 n_1 算出し、任意に選んだ10視野における個数 N （= $n_1 + n_2 + \dots + n_{10}$ ）の平均値（ $N/10$ ）をその試料の析出物および介在物の個数と定義する。

【0065】

<引張強度>

上記の供試材からJIS Z 2201に規定される13B号試験片を採取し、JIS Z 2241に規定される方法に従い、室温（25℃）での引張強度〔TS(MPa)〕を求めた。

【0066】

<導電率>

上記の供試材から厚さ10mm×幅10mm×長さ60mmの試験片を採取し、試験片の長手方向に電流を流して試験片の両端の電位差を測定し、4端子法により電気抵抗を求めた。続いてマイクロメータで計測した試験片の体積から、単位体積当たりの電気抵抗（抵抗率）を算出し、多結晶純銅を焼鈍した標準試料の抵抗率1.72 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ との比から導電率〔IACS(%)〕を求めた。

【0067】

<耐熱温度>

上記の供試材から幅10mm×長さ10mmの試験片を採取し、正四角錐のダイヤモンド圧子を荷重50gで試験片に押し込み、荷重とくぼみの表面積との比から定義されるビッカース硬度を測定した。更に、これを所定の温度で2時間加熱し、室温まで冷却した後に、再びビッカース硬度を測定し、その硬度が加熱前の硬度の50%になる加熱温度を耐熱温度とした。

<曲げ加工性>

上記の供試材からそれぞれ幅10mm×長さ60mmの試験片を複数採取し、曲げ部の曲率半径（内径）を変えて、90°曲げ試験を実施した。光学顕微鏡を用いて、試験後の試験片の曲げ部を外径側から観察した。そして、割れが発生しない最小の曲率半径を R とし、試験片の厚さ t との比 B （= R/t ）を求めた。

【0068】

【表5】

表 5

区分	合金 No.	製造条件						① (個/mm ²)	② (μm)	特性				
		1回目圧延		2回目圧延		2回目熱処理				引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性 B (R/t)	
		冷却 速度 (°C/s)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	温度 (°C)							時間
1	5	11	25	2.0	25	2h	350	50	30	710	60	500	1	○
2	6	10	25	2.0	25	2h	350	30	20	900	40	450	2	○
3	7	12	25	2.1	25	2h	350	10	18	1178	20	450	3	○
4	8	11	25	1.9	25	2h	350	5	10	1350	10	450	5	○
5	9	9	25	2.0	25	2h	350	20	34	713	60	450	1	○
6	10	10	25	1.9	25	2h	350	20	20	885	38	450	2	○
7	11	11	25	1.8	25	2h	350	5	0.9	1305	15	500	4	○
8	12	12	25	1.8	25	2h	350	0	0.02	1400	11	450	5	○
9	13	9	25	2.0	25	2h	350	8	33	719	60	450	1	○
10	14	10	25	2.0	25	2h	350	20	18	900	31	450	2	○
11	15	10	25	1.9	25	2h	350	20	26	1100	20	450	3	○
12	16	10	25	2.0	25	2h	350	40	0.01	1420	14	450	6	○
13	17	11	25	2.0	25	2h	350	50	34	723	62	450	1	○
14	18	12	25	1.9	25	2h	350	6	10	920	32	450	2	○
15	19	11	25	2.0	25	2h	350	50	1	1351	13	450	5	○
16	20	9	25	2.1	25	2h	350	10	0.05	1425	12	450	6	○
17	21	10	25	2.1	25	2h	350	3	32	750	62	500	1	○
18	22	10	25	2.0	25	2h	350	0	12	925	85	500	2	○
19	23	11	25	1.9	25	2h	350	20	10	1362	18	500	5	○
20	24	12	25	1.9	25	2h	350	10	0.8	1450	14	500	6	○
21	24	10	25	2.1	25	2h	350	20	0.1	1390	10	450	4	○
22	25	10	25	2.0	25	2h	350	65	31	761	52	500	1	○
23	26	10	25	2.0	25	2h	350	52	21	930	34	500	2	○
24	27	9	25	2.1	25	2h	350	43	3	1371	31	500	5	○
25	27	9	25	1.9	25	2h	350	31	1	1200	25	450	3	○
26	28	10	25	1.9	25	2h	350	18	0.5	1482	15	500	6	○
27	29	11	25	1.9	25	2h	350	0	34	785	48	500	1	○
28	30	11	25	1.9	25	2h	350	12	26	934	35	500	2	○
29	31	12	25	1.9	25	2h	350	23	19	970	31	500	2	○
30	32	11	25	1.9	25	2h	350	12	0.1	1492	14	500	6	○

本 発 明 例

本 発 明 例

「時間」の「h」は時間(hours)を意味する。
 ①は、「合金中に存在する析出物のうち粒径が 10μ m以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
 ②は、「結晶粒径」を意味する。

【0069】

【表6】

表 6

区分	合金 No.	製造条件										特性					
		冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性	
			温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間						B	評価
31	33	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	25	30	789	47	500	1	○
32	34	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	50	17	941	28	500	2	○
33	35	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	14	1	1210	15	500	4	○
34	36	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	19	0.8	1376	10	500	5	○
35	37	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	19	0.02	1520	5	500	7	○
36	38	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	0	21	850	45	500	2	○
37	39	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	32	5	1080	46	500	3	○
38	40	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	13	2	1142	30	500	3	○
39	41	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	8	29	750	60	500	1	○
40	42	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	25	12	854	45	500	2	○
41	43	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	9	6	1000	30	500	2	○
42	44	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1	1180	22	500	3	○
43	45	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	25	30	720	60	500	1	○
44	46	9	25	1.9	400	2h	25	1.1	350	10h	28	19	842	41	500	2	○
45	47	9	25	1.9	400	2h	25	2.1	350	10h	42	12	998	30	500	2	○
46	48	10	25	2.0	400	2h	25	3.1	350	10h	55	1	1123	29	500	3	○
47	49	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	12	34	780	55	500	1	○
48	50	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	55	16	850	42	500	2	○
49	51	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	13	5	1002	28	500	2	○
50	52	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	8	0.2	1200	21	500	4	○
51	53	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	0	10	1059	27	450	3	○
52	54	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	50	5	1062	35	450	3	○
53	55	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	72	1	1075	27	450	3	○
54	56	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	42	10	980	32	450	2	○
55	57	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	78	15	975	33	500	2	○
56	58	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	60	3	1061	28	500	3	○
57	59	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1	1059	29	500	3	○
58	60	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	68	12	954	35	450	2	○
59	61	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	10	0.9	1052	28	450	3	○
60	62	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	72	1	1049	28	450	3	○

本 発 明 例

本 発 明 例

「時間」の「h」は時間(hours)を意味する。
 ①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
 ②は、「結晶粒径」を意味する。

【0070】

【表 7】

表 7

区分	合金 No.	製造条件										特性					
		冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性	
			温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間							
																B	評価
																(R/r)	
61	63	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	5	3	1058	27	450	3	○
62	64	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	48	2	1055	29	450	3	○
63	65	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	2	3	1002	32	450	2	○
64	66	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	82	2	1061	29	500	3	○
65	67	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	18	2	1031	30	500	3	○
66	68	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	42	2	1062	27	450	2	○
67	69	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	77	9	923	35	450	2	○
68	70	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	42	2	1061	27	450	3	○
69	71	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	52	11	945	34	450	2	○
70	72	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	13	12	954	35	450	2	○
71	73	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	8	3	1056	28	450	3	○
72	74	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	38	2	1002	32	500	2	○
73	75	9	25	2.1	400	2h	—	—	—	—	29	25	880	40	450	2	○
74	76	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	32	5	1058	29	450	3	○
75	77	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	76	3	1059	28	500	3	○
76	78	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	71	4	1056	28	500	3	○
77	79	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	9	3	1065	29	500	3	○
78	80	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	3	2	1056	30	500	3	○
79	81	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	0	5	1006	34	500	2	○
80	82	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	31	1	1059	28	500	3	○
81	83	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1	1059	29	500	3	○
82	84	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	55	0.8	1072	30	500	3	○
83	85	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	49	16	998	32	500	2	○
84	86	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1	1067	28	500	3	○
85	87	9	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	28	1	1058	29	500	3	○
86	88	12	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	31	12	978	32	500	2	○
87	89	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	9	2	1082	26	500	3	○
88	90	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	18	3	1055	28	500	3	○
89	91	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	26	5	1056	28	500	3	○
90	92	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	24	5	1050	29	500	3	○

本 発 明 例

本 発 明 例

「時間」の「h」は時間(hours)を意味する。
 ①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
 ②は、「結晶粒径」を意味する。

【0071】

【表 8】

表 8

表 8

区分	合金 No.	製造条件							特性											
		冷却 速度 (°C/s)	1回目仕延		2回目仕延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	曲げ加工性						
			温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	厚さ (mm)	時間	温度 (°C)						B (R/t)	評価					
91	93	9	25	2.0	25	0.1	2h	350	0	2	1052	27	500	3	○					
92	94	10	25	1.9	25	1.1	2h	350	47	11	980	33	500	2	○					
93	95	11	25	1.9	25	2.1	2h	350	67	19	992	35	500	2	○					
94	96	10	25	2.0	25	3.1	2h	350	54	3	1060	28	500	3	○					
95	97	9	25	2.0	25	0.1	2h	350	0	4	1055	28	500	3	○					
96	98	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	34	18	992	32	500	2	○					
97	99	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	80	21	960	35	500	2	○					
98	100	11	25	1.9	25	0.1	2h	350	61	5	1058	29	500	3	○					
99	101	10	25	2.1	25	0.1	2h	350	12	1	1100	27	500	3	○					
100	102	9	25	1.9	25	0.1	2h	350	74	16	980	33	500	2	○					
101	103	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	35	24	950	35	500	2	○					
102	104	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	42	14	982	32	500	2	○					
103	105	10	25	1.9	25	0.1	2h	350	33	8	1000	32	500	2	○					
104	106	11	25	2.1	25	0.1	2h	350	18	12	1005	62	500	2	○					
105	107	12	25	2.1	25	0.1	2h	350	89	15	984	35	500	2	○					
106	108	11	25	2.0	25	0.1	2h	350	81	18	949	34	500	2	○					
107	109	11	25	2.0	25	0.1	2h	350	24	11	999	31	500	2	○					
108	110	11	25	1.9	25	0.1	2h	350	20	14	981	32	500	2	○					
109	111	10	25	1.9	25	0.1	2h	350	8	18	979	34	500	2	○					
110	112	9	25	2.0	25	0.1	2h	350	6	15	980	36	500	2	○					
111	113	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	25	14	980	34	500	2	○					
112	114	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	69	11	992	32	500	2	○					
113	115	10	25	2.1	25	0.1	2h	350	5	16	985	31	500	2	○					
114	116	11	25	2.0	25	0.1	2h	350	8	15	980	32	500	2	○					
115	117	11	25	2.0	25	0.1	2h	350	10	9	1001	30	500	2	○					
116	118	10	25	2.1	25	0.1	2h	350	45	13	993	31	500	2	○					
117	119	12	25	1.9	25	0.1	2h	350	40	7	1012	30	500	2	○					
118	120	10	25	1.9	25	0.1	2h	350	59	13	980	34	500	2	○					
119	121	11	25	2.0	25	0.1	2h	350	28	12	989	32	500	2	○					
120	122	12	25	2.1	25	0.1	2h	350	81	1	1180	25	500	3	○					
121	123	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	30	13	960	33	500	2	○					
122	124	11	25	2.0	25	0.1	2h	350	35	12	983	34	500	2	○					
123	125	10	25	2.0	25	0.1	2h	350	20	21	999	38	500	2	○					

本発明例

①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち結晶径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「結晶粒径」を意味する。

【0072】

【表9】

表 9

区分	合金 No.	製造条件										特性				評価		
		冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)		曲げ加工性	
			温度 (°C)	厚さ (mm)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)							B	評価
1	1 [#]	10	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	75	696	35	500	3	×		
2	2 [#]	9	25	1.9	2h	25	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3	3 [#]	10	25	1.8	2h	25	0.1	350	10h	>100	70	696	50	350	3	×		
4	4 [#]	11	25	1.8	3h	25	1.1	350	10h	>100	92	449	55	350	2	○		
5	9	0.2 [*]	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	98	598	42	350	2	○		
6	9	10	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	98	550	55	350	2	○		
7	12	0.2 [*]	25	1.8	2h	25	0.1	350	10h	>100	48	798	9	350	3	×		
8	12	11	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	52	728	10	350	3	×		
9	27	0.2 [*]	25	2.1	2h	25	0.1	350	10h	>100	79	553	23	350	2	○		
10	27	10	25	2.1	2h	25	0.1	350	10h	>100	49	702	32	350	3	×		
11	42	0.2 [*]	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	39	700	45	350	3	×		
12	42	9	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	42	720	45	350	3	×		
13	44	0.2 [*]	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	43	710	43	350	3	×		
14	44	10	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	45	750	30	350	3	×		
15	54	0.2 [*]	25	2.1	2h	25	0.1	350	10h	>100	49	700	23	350	3	×		
16	54	11	25	2.1	2h	25	0.1	350	10h	>100	41	780	28	350	3	×		
17	78	0.2 [*]	25	1.9	2h	25	0.1	350	10h	>100	48	720	40	350	3	×		
18	78	10	25	1.9	2h	25	0.1	350	10h	>100	52	750	39	350	3	×		
19	126 [#]	9	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	15	980	15	350	4	×		
20	127 [#]	10	25	1.9	2h	25	0.1	350	10h	>100	16	985	10	350	4	×		
21	128 [#]	11	25	1.9	2h	25	0.1	350	10h	>100	1	1117	11	350	5	×		
22	129 [#]	10	25	2.1	2h	25	0.1	350	10h	>100	3	1063	15	350	5	×		
23	130 [#]	10	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	3	1059	12	350	5	×		
24	131 [#]	11	25	2.1	2h	25	0.1	350	10h	>100	2	1059	12	350	5	×		
25	132 [#]	11	25	2.0	2h	25	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
26	133 [#]	10	25	2.0	2h	25	0.1	350	10h	>100	56	696	40	350	3	×		
27	134 [#]	12	25	2.0	2h	25	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

比較例

比較例

*Feは、化学組成が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

*Feは、製造条件が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

*時間「t」は、時間(hour)を意味する。

①は、「合金中に存在する析出物および析出物のうち析出物の個数が10個/mm²以上のものを単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「析出物の長さ」を意味する。

【0073】

曲げ加工性の欄の「評価」は、引張強度TSが800MPa以下の板材では $B \leq 2.0$ を満たすもの、引張強度TSが800MPaを超える板材では下記の(b)式を満たす場合を「○」とし、これらを満たさない場合を「×」とした。

【0074】

$$B \leq 41.2686 - 39.4583 \times \exp[-\{(TS - 615.675) / 2358.08\}^2] \quad \dots (b)$$

図5は、各実施例の引張強度と導電率との関係を示す図である。図5には、後述の実施例2における本発明例および比較例の値もプロットしてある。

【0075】

表5～9および図5に示すように、本発明例1～123では、化学組成および析出物および析出物の個数が本発明で規定される範囲にあるので、引張強度および導電率が前述の(a)

式を満たす範囲内にある。しかも、本発明例では、導電率が20%以下の領域では引張強度が1GPa以上のものがあり、導電率が60%以上の領域では引張強度が700MPa以上ものがあり、本発明のCu合金では引張強度および導電率のバリエーションが豊富であることが分かる。また、耐熱温度においても、500℃といずれも高い水準が維持されている。さらに、曲げ特性も良好であった。

【0076】

一方、比較例1、3～24、26は、析出物および介在物の個数が本発明で規定される範囲を超えており、いずれも前述の(a)式の範囲を外れ、強度及び導電率のバランスが悪い。また、比較例2、25および27は、化学組成が本発明で規定される範囲を外れ、冷間圧延において割れが発生したため、各特性を測定しなかった。

【実施例2】

【0077】

次に、プロセスの影響を調査するために、表2に示すNo.59、ならびに表4に示すNo.106および119の化学組成を有するCu合金を高周波溶解炉で溶製し、セラミックス製の鋳型に深さ15mmまで鋳込み、厚み15mm×幅100mm×長さ130mmの鋳片を得た後、鋳造直後の温度である900℃から450℃までの温度域において噴霧冷却により所定の冷却速度で冷却した。この鋳片から表10～12に示す条件で供試材を作製した。得られた供試材について、上記と同様に、析出物および介在物の個数、引張強度、導電率ならびに耐熱温度を調査した。これらの結果も表10～12に併記する。

【0078】

【表10】

表 10

区分	合金 No.	製造条件												特性					
		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		3回目圧延		3回目熱処理		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	
		温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気	温度 (°C)	時間						雰囲気
124	59	0.5	25	8.1	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	60	12	954	32	500
125	59	2.0	25	7.8	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	58	18	951	33	500
126	59	10.0	25	8.0	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	66	15	948	35	500
127	59	0.5	25	5.1	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	40	5	1051	27	500
128	59	2.0	25	4.9	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	10	2	1060	21	500
129	59	10.0	25	4.9	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	0	3	1065	22	500
130	59	5.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	63	16	953	32	350
131	59	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	42	3	1052	24	500
132	59	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	45	2	1148	15	500
133	59	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	250	0.2	350	10h	Ar	200	0.1	39	2	1150	15	500
134	59	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	250	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	48	5	1082	20	500
135	59	2.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	—	—	28	4	1050	25	500
136	59	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	—	—	15	0.9	1115	21	500
137	59	10.0	25	0.6	400	2h	真空	200	0.1	300	20h	Ar	—	—	0	1	1115	24	500
138	59	10.0	50	0.6	400	2h	真空	200	0.1	400	30m	Ar	—	—	0	0.9	1116	25	500
139	59	10.0	100	0.6	400	2h	真空	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	0	0.9	1115	27	500
140	59	10.0	350	0.6	400	2h	真空	250	0.1	350	10h	Ar	—	—	0	2	1110	25	500
141	59	10.0	450	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	真空	—	—	0	13	952	28	500
142	59	10.0	25	0.6	550	10m	Ar	25	0.1	400	2h	真空	—	—	0	5	1001	24	500
143	59	10.0	25	0.6	500	10m	Ar	25	0.1	400	30m	真空	—	—	0	3	1048	23	500
144	59	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	42	0.5	1249	15	500
145	59	10.0	25	0.6	280	72h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	72	15	952	30	500
146	106	0.5	25	8.1	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	65	21	834	45	500
147	106	2.0	25	7.8	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	55	25	840	41	500
148	106	10.0	25	8.0	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	62	22	832	43	500
149	106	0.5	25	5.1	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	45	13	920	35	500
150	106	2.0	25	4.9	400	2h	Ar	25	0.1	325	18h	Ar	—	—	43	12	928	36	500

本発明例

本 発 明 例

「時間」の「h」は、時間(hours)を意味する。
「雰囲気」の「Ar」はアルゴン雰囲気、「真空」は13.3Paの真空中、「大気」は大気中で焼成を行ったことを意味する。
①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μ m以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。
②は、「結晶粒径」を意味する。

【0079】

【表11】

表 11

区分	合金 No.	製造条件														特性						
		冷却		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		3回目圧延		① (個/mm ²)	② (μm)	引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)				
		速度 (°C/s)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	雰囲気	時間	速度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	雰囲気	時間	速度 (°C)						厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気
151	106	10.0	25	4.9	400	2h	Ar	2h	Ar	300	0.1	300	24h	Ar	—	—	—	0	15	970	35	500
152	106	5.0	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	350	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	54	23	847	46	400
153	106	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	350	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	52	5	1014	29	500
154	106	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	350	0.2	350	10h	真空	1h	300	1076	54	1	1076	28	500
155	106	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	350	0.2	350	10h	真空	2h	300	1091	45	2	1091	26	500
156	106	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	350	0.2	350	10h	Ar	8h	280	952	55	15	952	35	500
157	106	2.0	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	400	0.2	400	1h	Ar	—	—	962	35	17	962	34	500
158	106	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	350	0.2	350	10h	Ar	—	—	1046	25	6	1046	24	500
159	106	10.0	25	0.6	400	2h	真空	2h	真空	300	0.1	300	20h	Ar	—	—	1025	0	5	1025	25	500
160	106	10.0	50	0.6	400	2h	真空	2h	真空	400	0.1	400	30m	Ar	—	—	1027	0	6	1027	22	500
161	106	10.0	100	0.6	400	2h	真空	2h	真空	350	0.1	350	10h	真空	—	—	1029	0	7	1029	23	500
162	106	10.0	350	0.6	400	2h	真空	2h	真空	350	0.1	350	10h	Ar	—	—	1049	0	3	1049	21	500
163	106	10.0	450	0.6	400	2h	真空	2h	真空	350	0.1	350	10h	Ar	—	—	840	0	27	840	48	500
164	106	10.0	25	0.6	550	10m	Ar	2h	Ar	400	0.1	400	2h	Ar	—	—	968	0	15	968	30	500
165	106	10.0	25	0.6	500	10m	Ar	2h	Ar	400	0.1	400	30m	Ar	—	—	964	0	12	964	34	500
166	106	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	2h	Ar	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	1142	39	2	1142	27	500
167	106	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	2h	Ar	200	0.1	350	10h	—	—	—	25	0.5	1005	21	450	
168	106	10.0	25	0.6	280	72h	Ar	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	847	65	21	847	49	500
169	119	0.5	25	7.9	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	864	75	23	864	40	500
170	119	2.0	25	7.9	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	—	869	42	21	869	41	500
171	119	10.0	25	7.8	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	860	65	25	860	45	500
172	119	0.5	25	5.0	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	950	18	14	950	36	500
173	119	2.0	25	5.0	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.1	325	18h	Ar	—	—	954	21	13	954	32	500
174	119	10.0	25	4.9	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.1	300	24h	Ar	—	—	1004	0	6	1004	27	500
175	119	0.2	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	945	17	17	945	33	400
176	119	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	1085	0	6	1085	25	500
177	119	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	1h	300	1112	0	4	1112	25	500
178	119	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	—	—	1012	0	1	1012	22	450
179	119	0.5	25	0.5	400	2h	Ar	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	2h	300	1125	0	2	1125	20	500
180	119	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	8h	280	1022	5	6	1022	23	500

本発明例

本発明例

「時間」の「h」は、時間(hour)を意味する。
「雰囲気」の「Ar」はアルゴンガス雰囲気、「真空」は13.3Paの真空中、「大気」は大気中で時効を行ったことを意味する。
①は、「合金中に存在する析出物および析出物のうち析出物の単位面積当たりの個数」を意味する。
②は、「結晶粒径」を意味する。

【0080】

【表12】

表 12

区分	合金 No.	製造条件										特性		
		1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理		3回目圧延		① (μm^3)	② (μm)	引張 強度 (MPa)
		冷却 速度 ($^{\circ}\text{C/s}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)	雰囲気	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚さ (mm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚さ (mm)			
本発明例	181	2.0	25	0.6	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	—	0	5	1026
	182	10.0	25	0.6	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	0	8	1083
	183	10.0	25	0.6	真空	25	0.1	300	20h	Ar	—	12	5	1058
	184	10.0	50	0.6	真空	200	0.1	400	30m	Ar	—	16	1	1130
	185	10.0	100	0.6	真空	200	0.1	350	10h	Ar	—	14	1	1134
	186	10.0	350	0.6	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	19	2	1085
	187	10.0	450	0.6	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	15	19	903
	188	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	400	2h	Ar	—	16	5	1004
	189	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	400	30m	Ar	—	18	6	1031
	190	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	0	0.2	1262
比較例	191	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	25	18	909
	28	0.2*	25	7.9	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	>100	72	502
	29	0.2*	25	5.0	Ar	25	0.1	350	10h	真空	—	>100	32	798
	30	10.0	500*	0.6	真空	25	0.1	350	10h	真空	—	>100	52	698
	31	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	41	798
	32	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	40	702
	33	0.2*	25	7.9	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	86	486
	34	0.2*	25	5.0	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	79	686
	35	10.0	500*	0.6	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	62	618
	36	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	46	706
	37	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	59	635
	38	0.2*	25	8.0	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	68	504
	39	0.2*	25	5.0	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	39	712
	40	10.0	500*	0.6	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	55	639
	41	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	49	729
	42	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	>100	52	657
														26
														34
														350

「*」は、製造条件が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

「時間」の「h」は、時間(hour)を意味する。

「雰囲気」の「Ar」はアルゴンガス雰囲気、「真空」は13.3Paの真空中、「大気」は大気中で時効を行ったことを意味する。

①は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μm 以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

②は、「結晶粒径」を意味する。

【0081】

表10～12ならびに図5に示すように、本発明例124～191では、冷却条件、圧延条件および時効処理条件のいずれもが本発明で規定される範囲にあるので、析出物および介在

物の個数が本発明で規定される範囲のCu合金を製造することができた。このため、本発明例ではいずれも、引張強度および導電率が前述の(a)式を満たす範囲内にあり、引張強度および導電率のバリエーションも豊富であった。また、耐熱温度においても、500℃といずれも高い水準が維持されている。

【0082】

一方、比較例28、29、33、34、38および39では、冷却速度が本発明で規定される範囲を下回る。比較例30、35および40では、1回目圧延温度が本発明で規定される範囲を外れ、比較例31、32、36、37、41および42では1回目時効処理の条件が本発明で規定される範囲を外れる。これらの比較例では、冷却後または加工後には析出物および介在物の個数が本発明で規定される範囲内にあったが、その後の加工または時効処理によりその個数が増大したものである。このため、比較例28～42は、いずれも前述の(a)式を満足せず、引張強度と導電率のバランスが悪い。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明によれば、Be等の環境に有害な元素を含まないCu合金であって、引張強度と導電率とのバランスがよいとともに、製品バリエーションが豊富であり、更に、高温強度にも優れるCu合金およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】 非特許文献1に記載されたBe等の有害元素を含まないCu合金の引張強度と導電率との関係を整理したものである。

【図2】 Ti-Cr二元系状態図である。

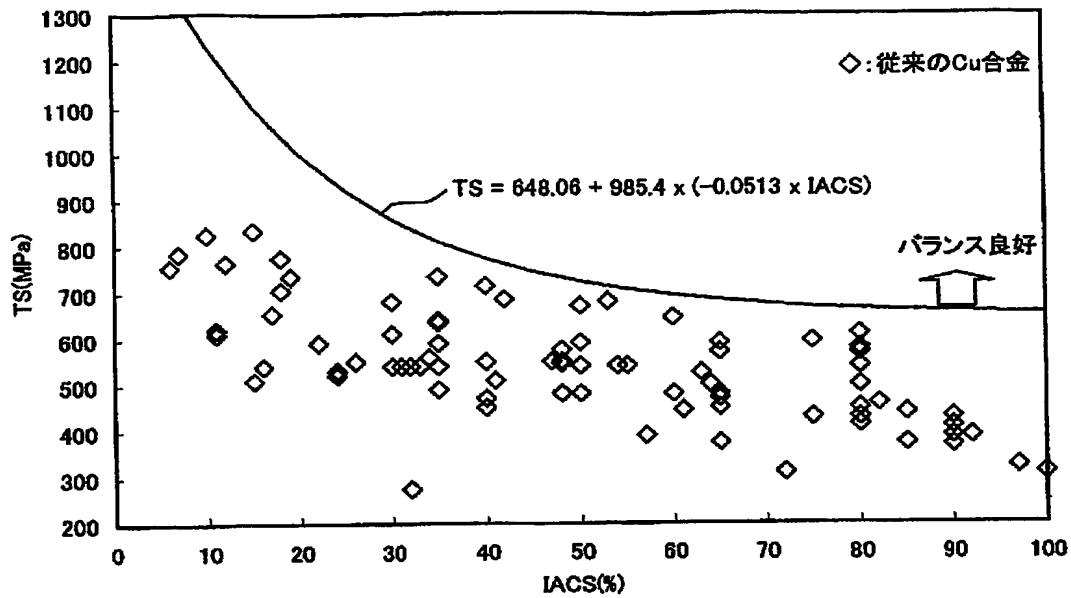
【図3】 Zr-Cr二元系状態図である。

【図4】 Ti-Zr二元系状態図である。

【図5】 各実施例の引張強度と導電率との関係を示す図である。

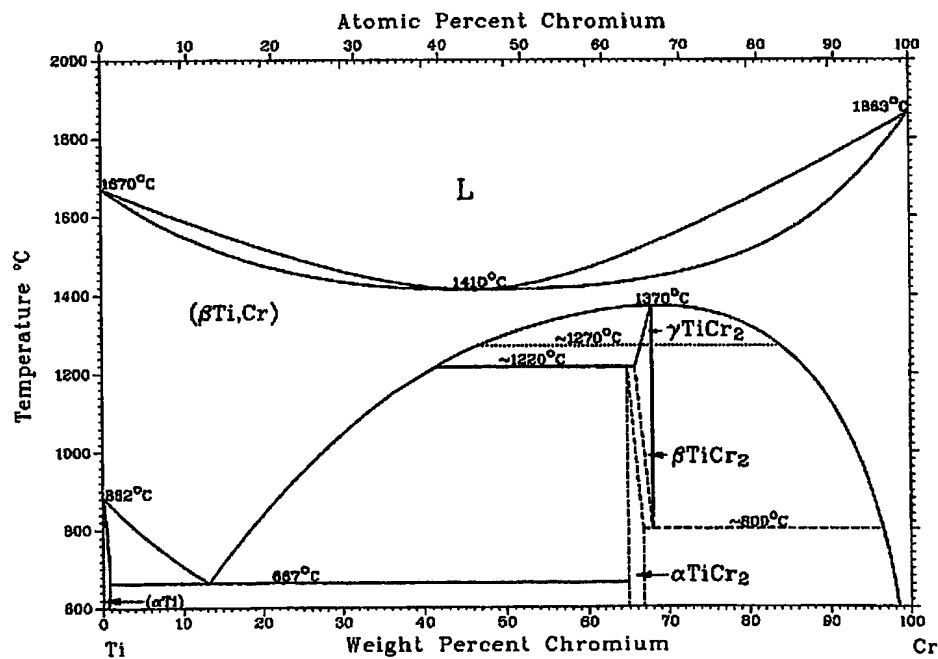
【書類名】 図面

【図1】



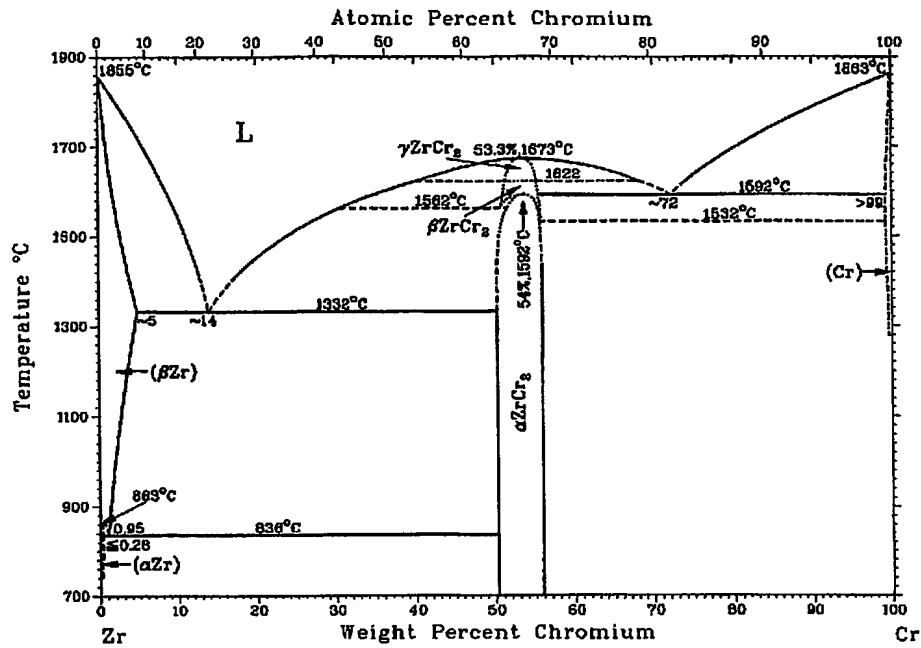
【図2】

Assessed Ti-Cr phase diagram.



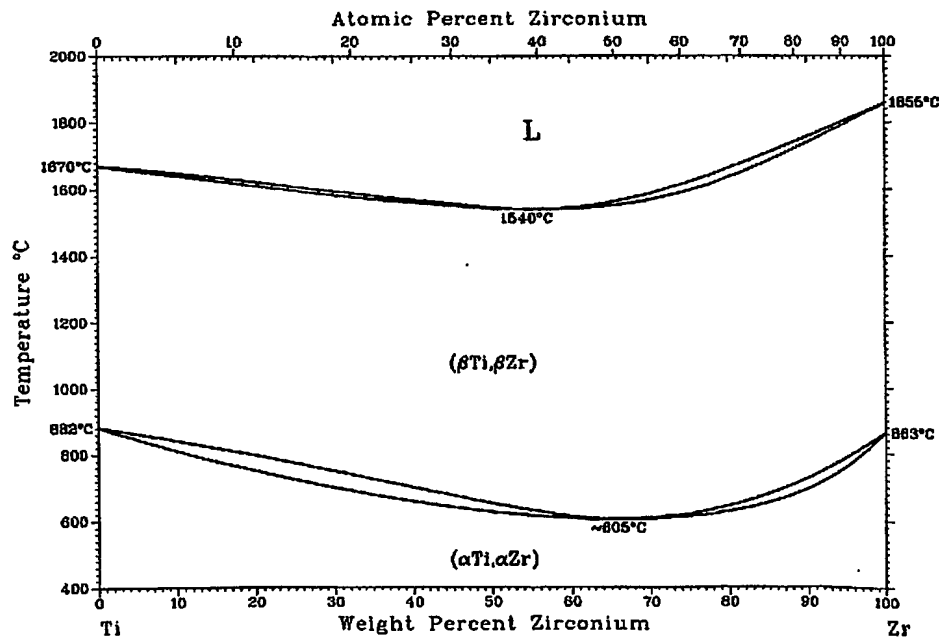
【図 3】

Assessed Zr-Cr phase diagram. Solid line is evaluated. Dashed line is probable. Dotted line is uncertain.

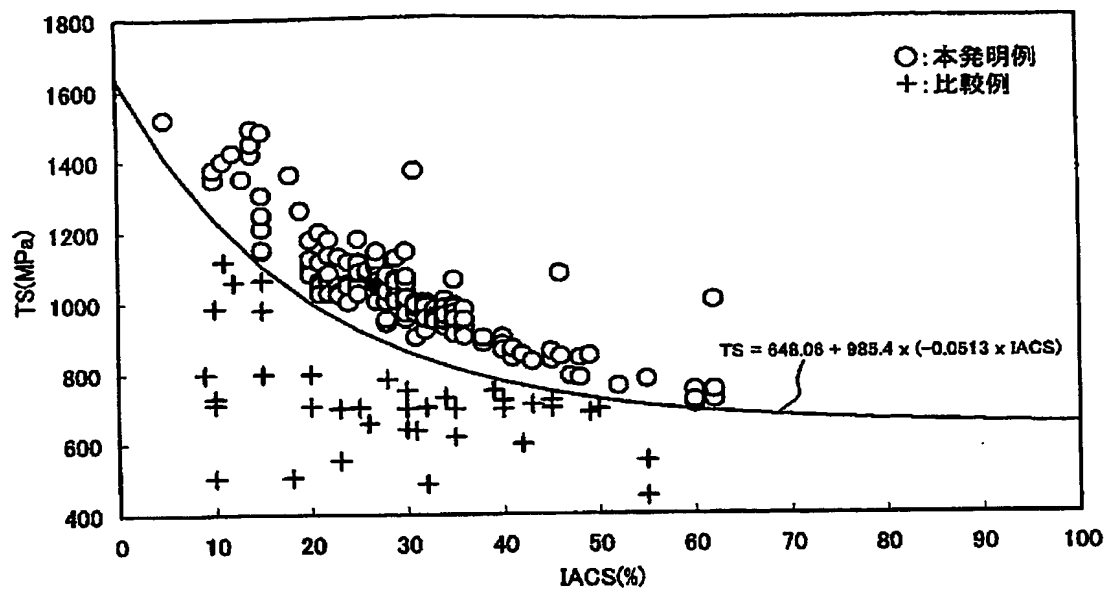


【図 4】

Assessed Ti-Zr phase diagram.



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】Be等の環境に有害な元素を含まないCu合金であって、導電率、引張強度および高温強度の各種性能が良好なCu合金の提供。

【解決手段】(1) 質量%で、Cr:0.1~4.0%、Ti:0.1~5.0%およびZr:0.1~5.0%の2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、 $10\mu\text{m}$ 以上の析出物および介在物の単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であるCu合金。Cuの一部に代えて、Ag:0.1~5.0%、P等の1種以上を総量で5.0%以下、Mg等の1種以上を合計で0.001~2.0%含有してもよい。このCu合金は、溶製、鑄造後、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域において $0.5\text{℃}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却することにより得られる。この冷却後、450℃以下の温度域で加工した後、280~550℃の温度域で10分~72時間保持する熱処理に供することが望ましく、この加工および熱処理を複数回行うことが更に望ましい。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-328894
受付番号	50301555816
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 9月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月19日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002118
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友金属工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100083585
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友 生命尼崎ビル 穂上特許事務所
【氏名又は名称】	穂上 照忠
【選任した代理人】	
【識別番号】	100093469
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東難波町5-17-23 住友生命 尼崎ビル 穂上特許事務所
【氏名又は名称】	杉岡 幹二

特願 2 0 0 3 - 3 2 8 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友金属工業株式会社